中国科学: 技术科学 2015 年 第 45 卷 第 9 期: 941 ~ 950
评 述 www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

ZnO 基透明导电膜研究热点与发展趋势分析

李佳[①], 杨晔[①], 朱科[①], 魏铁锋[①], 王木钦[①], 朱超挺[①], 宋伟杰[①②*]

① 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201;
② 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164
* E-mail: weijiesong@nimte.ac.cn

收稿日期: 2015-03-04; 接受日期: 2015-05-12
浙江省自然科学基金(批准号: LY15F040004)资助项目

摘要 在简要论述 ZnO 基透明导电膜发展现状基础上, 重点讨论近年来 ZnO 薄膜的最新研究热点, 包括在提高迁移率和载流子浓度、功函数、光学特性及表面形貌调控、湿热稳定性、柔性导电膜及超薄高性能薄膜制备等方面的最新研究动态. 同时, 分析了透明导电薄膜技术的应用及发展趋势, 为实现 ZnO 基透明导电薄膜在薄膜太阳能电池、平板显示器等领域的实际应用提供理论依据与实验参考.

关键词
透明导电膜
ZnO
载流子浓度
迁移率
功函数
雾度
湿热稳定
柔性
超薄

1 透明导电膜发展现状

透明导电氧化物(transparent conductive oxide, TCO)薄膜是一种重要的光电材料, 它具有导电、可见光区透明、紫外光区截止以及红外光区较高的反射率等特性, 在信息(显示)及能源(太阳能电池)等领域的作用日益凸显[1].

目前, 受到广泛关注的 TCO 薄膜主要包括三大体系: SnO_2:X, In_2O_3 及 ZnO:X (X 为掺杂元素). 这三大体系的薄膜禁带宽度均大于 3 eV, 透明窗口在可见光至近紫外光谱区域, 同时薄膜的电阻率能达到 10^{-3} Ω量级或以下. 其中, ITO 薄膜在目前商业化的产品中具有最优的电学性能, 其电阻率可低至 1×10^{-4}~2×10^{-4} Ω cm, 成为平板显示器用 TCO 薄膜的首选材料[2]. 但 ITO 中 In 的稀有与昂贵增加了器件的成本, 同时, ITO 的脆性限制了它在柔性光电器件中的应用. 掺杂 Sb 元素或 F 的 SnO_2 适合大面积生产, 在建筑节能玻璃、薄膜电池及 CdTe 电池中有重要应用[3]. 但其缺点是制备温度较高(通常大于 500℃), 因此不能在柔性衬底上沉积. 同时, FTO 导电膜较难刻蚀.

ZnO 基透明导电膜与前两种体系相比, 存在着制备温度低(200℃~250℃)、电学性能好、容易图案化、价格低廉等优点, 是较为理想的透明导电薄膜. 就电学性能而言, ZnO 体系薄膜介于以上两种体系薄膜之间, 其最低电阻率在 2×10^{-4}~4×10^{-4} Ω cm[4]. 其中, Al 掺杂的 ZnO(AZO)薄膜为 TCO 薄膜研究的热点. 20 世纪 80 年代, Minami 等人首次制备出电阻率为 2×10^{-4} Ω cm 的 Al 掺杂 ZnO(AZO)薄膜, 进一步推动

引用格式: 李佳, 杨晔, 朱科, 等. ZnO 基透明导电膜研究热点与发展趋势分析. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 941–950
Li J, Yang Y, Zhu K, et al. The research highlights and development tendencies of ZnO based transparent conductive films (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 941–950, doi: 10.1360/N092014-00437

了 ZnO 基 TCO 薄膜的发展[5].

为进一步提高 ZnO 基 TCO 薄膜的光电特性, 需要提高薄膜的载流 H 子浓度和迁移率. 其中, 受到施主掺杂溶限的影响, ZnO 基薄膜能达到的最大载流子浓度约为 2×10^{21} cm^{-3}[4]. 同时, 载流子传输受到离化杂质散射与晶界散射等机制的影响. 此外, 随着 ZnO 基透明导电薄膜的应用领域不断拓展, 对薄膜的光电特性的要求呈现出多样化的趋势. 满足不同薄膜应用的 ZnO 基 TCO 薄膜的光电特性调控技术是本领域研究者关注的热点.

2 ZnO 基透明导电膜研究热点

2.1 高迁移率 ZnO-TCO 薄膜性能研究

ZnO 基透明导电薄膜在作为硅薄膜电池前电极等应用时, 为了取得一个较宽的光学窗口, 使薄膜在可见光到近红外具有较高的光学透过率的同时能够具有尽可能低的电阻率, 一个最佳的方案就是提高薄膜的迁移率.

目前, 采用磁控溅射技术制备出的 ZnO 基薄膜迁移率一般在 30~40 cm^2 V^{-1} s^{-1}. 但由于制备高迁移率 ZnO 基薄膜的溅射窗口比较窄, 所以通过优化溅射参数来获得薄膜高迁移率比较困难. Duenow 等人[6]通过在溅射气氛中通入少量 H_2(0.3%), 获得迁移率达 50 cm^2 V^{-1} s^{-1} 的薄膜. Kim 等人[7]在蓝宝石衬底上 Ar 和 O_2 气氛下射频溅射 AZO 薄膜, 并运用快速热退火技术处理样品, 激活了 Al 掺杂剂, 提高了结晶性, 获得了迁移率达 65.6 cm^2 V^{-1} s^{-1} 的外延 AZO 薄膜, 如图 1 所示.

随后 Lee 等人[8]采用射频磁控溅射结合 RTA 退火的方法在蓝宝石衬底上制备了迁移率达 66 cm^2 V^{-1} s^{-1} 的单晶 GZO 薄膜. Ruske 等人[9]采用 PECVD 制备了一层 40 nm 厚的非晶硅扩散阻挡层, 将 AZO 薄膜的迁移率从 40 提高到 67 cm^2 V^{-1} s^{-1}. 同样使用非晶硅覆层, Warzecha 等人[10]将 AZO 薄膜在 650℃退火 24 h, 使得迁移率提高到 72 cm^2 V^{-1} s^{-1}. Ke 等人[11]通过采用种子层结合 RTA 的方法, 可以有效改善低 Al 掺杂浓度的 AZO 薄膜的结晶质量, 减少缺陷散射, 获得最高迁移率达到 53.9 cm^2 V^{-1} s^{-1}, 相应的电阻率为 4.0×10^{-4} Ω cm 的 AZO 薄膜.

此外, 也有研究者通过采用全新的直流过滤阴极电弧沉积技术, 产生高度离化的等离子流, 来克服传统

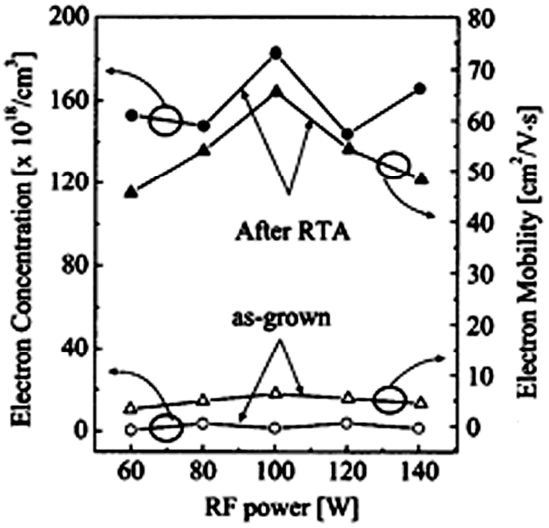

图 1 900℃ RTA 退后前后 AZO 薄膜的电学性能[7]

溅射方法的缺点, 制备出迁移率高达 60 cm^2 V^{-1} s^{-1}, 电阻率为 3.9×10^{-4} Ω cm 的 AZO 薄膜[12].

综上所述, 通过优化溅射参数, 热处理, 选择衬底与采用新的沉积技术及等改善薄膜结晶性可以进一步提高薄膜迁移率.

2.2 高载流子浓度 ZnO-TCO 薄膜性能研究

随着智能设备的飞速发展, 应用在平板显示领域的 TCO 薄膜受到了广泛的关注. 研究高性能的 ZnO 基的 TCO 薄膜以替代目前工业上应用最广的 ITO 薄膜具有重要的意义. 为了使 ZnO 基的 TCO 薄膜的光电性能达到平板显示领域的要求, 除了制备结晶性能优异的超薄 ZnO 基的 TCO 薄膜之外, 还可以通过提高薄膜载流子浓度的方法以达到优异的光电性能.

目前, 有许多学者研究制备 Ga:ZnO 薄膜, 其载流子浓度可以达到 1.0×10^{21} cm^{-3} 以上, 电阻率达到 2.1×10^{-4} Ω cm[13], 然而, Ga 亦是一种贵金属材料, 增加了制备 ZnO 基高载流子浓度薄膜成本. 另外, 对已制备的 AZO 薄膜进行后续处理, 例如在真空环境、惰性气体环境和 H_2 环境中进行传统炉退火或者是 RTA 处理[14,15], 亦可提高薄膜的载流子浓度从而提高薄膜的电学性能.

此外, 随着 Look 和 Hemsky[16]及 Halliburton 等人[17]证实 ZnO 中存在本征浅施主 Zn_i 缺陷, 并影响 ZnO 的导电性, 利用 Zn_i 缺陷亦是提高 ZnO 材料的载

流子浓度以提高其电学性能的一种方法. 随后, 研究人员利用 Zn 靶和 AZO 靶共溅射[18], 或制备 AZO/Zn/AZO/Zn……夹层薄膜等方法[19], 通过退火工艺将 Zn 原子扩散进入 AZO 薄膜中, 增加薄膜中的 Zn_i 缺陷、同时降低薄膜界面上的 V_{Zn} 缺陷浓度, 从而提高 AZO 薄膜的载流子浓度. 王木钦[20]利用磁控溅射制备超薄 Zn/AZO 薄膜, 经过 500℃ RTA 退火处理, 透过率达到 80%以上, 薄膜最佳载流子浓度为 8.9×10^{20} cm^{-3}.

2.3　ZnO-TCO 功函数调控技术

在光电器件应用过程中, 对透明导电薄膜进行适当的表面处理能够提高其表面功函数, 从而改善器件的性能.

在 ZnO 基 TCO 薄膜功函数研究方面, Kim 等人[21]研究了掺杂不同元素(Al, Ga, Zr 等)得到的 ZnO 基薄膜的功函数值, 其中掺 Zr 的 ZnO 薄膜的功函数值可达到 5.5 eV 左右. Jiang 等人[22]研究了不同 Al 掺杂含量的 AZO 薄膜的功函数, 得出的规律是 AZO 薄膜的功函数与 Al 掺杂含量以及 Zn/O 比有关, Al 含量越高, O/Zn 比越接近于 1, 功函数越大.

对 ZnO 膜进行表面处理, 虽不能改变材料内部的组成, 却对材料表面组成影响很大. Lina 和 Tsai[23]使用$(NH_4)_2S_x$对纯 ZnO 薄膜进行处理, 使得 ZnO 薄膜的费米能级向最高价带位移了 0.71 eV. 同时, Klein 等人[24]研究发现, 溅射气体中的氧分压可影响 AZO 薄膜中的费米能级位置, 通常氧分压越大, 费米能级位置越低. 而薄膜的电离能和功函数与表面取向关系密切, 在还原条件下沉积的 AZO 薄膜是以 Zn 面(0001)方向为取向的, 比以 O 面取向的表面稳定, 电离能低. 因此, 在不改变费米能级的情况下, 改变薄膜表面偶极及晶粒取向, 也能对功函数进行改变.

总体而言, 对 AZO 薄膜而言, 功函数依赖于原子化学计量和表面元素的化学状态. 对 AZO 薄膜进行元素掺杂及表面处理等方式均会对功函数进行改变.

2.4　ZnO-TCO 光学特性(折射率)调控技术

高性能的 AZO 透明导电膜不仅需要具有优良的电学特性, 还要具有较高透过率, 而提高透过率必须要减少薄膜的反射. 以硅薄膜太阳能电池中的应用而言, AZO 薄膜作为透明电极, 其介于玻璃(折射率约为 1.48)与硅(折射率约为 3.5)之间, AZO 最佳折射率应为 2.27 左右. 图 2 为在同时考虑厚度和折射率变化的情况下, 采用光学传输矩阵的方法对单层膜系统进行的优化计算[25]. 从图 2(b)中可以看到, 对应不同厚度的 AZO 薄膜, 若使系统透过率达到最大值, 其折射率都在 2.0 以上. 而目前报道的 AZO 透明导电薄膜的折射率的数值大都集中在 1.8~1.9 内[26], 因此, 需要寻找一种新的手段对其折射率进行调控以拓展其应用领域.

在 ZnO 基薄膜材料的研究中, 已有一些对于薄膜折射率变化的影响因素的相关报道. Caglar 等人[27]分别采用 Al, In, Sn 对 ZnO 进行了掺杂, 发现得到的薄膜可见光范围内折射率在 1.9 左右, 且不随掺杂种类而改变. Liu 等人[28]研究了真空退火对 ZnO 薄膜光学特性影响, 结果显示在 900℃高温退火 1 h 后薄膜折射率(λ=550 nm)由 1.95 降低至 1.8. Wei 等人[29]利用 Al, Ti 共掺杂 ZnO 陶瓷靶材制备了不同 TiO_2 掺杂浓

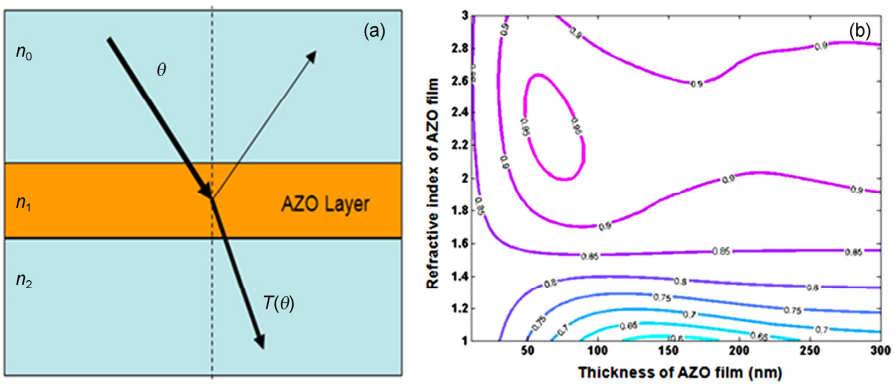

图 2　(a) 单层膜计算结构示意图; (b) AM 1.5 光谱入射计算结果

图中等高线为归一化后系统透过率, 横坐标为 AZO 薄膜厚度, 纵坐标为薄膜折射率[25]

度的 AZO 薄膜, 通过改变 Ti 掺杂浓度实现了薄膜折射率在 1.91~2.05(λ=550 nm 处)范围内可调.

综合以上研究结果发现, 薄膜折射率可通过制备参数的优化及后续处理进行调节.

2.5 ZnO-TCO 表面形貌(雾度)调控

对于磁控溅射制备的 AZO 透明导电薄膜, 通常采用湿化学腐蚀来进行表面织构, 获得具有一定散射性能的绒面 AZO 薄膜. 对于这种方法, 薄膜的表面织构特性与薄膜的结构特性有着很大关系, 而薄膜的结构特性又取决于生长条件.

采用一种酸性溶液腐蚀出的薄膜的散射性能能够由改变腐蚀剂的种类、浓度与腐蚀时间来控制[30], 但用这种方法得到的绒面 AZO 薄膜往往雾度低, 陷光性能差. 为了克服这个缺点, 一些研究者从腐蚀方法与沉积方法两方面入手来改善薄膜的腐蚀特性. Zhu 等人发展了 HF/HCl 溶液两步腐蚀法制备绒面 AZO 薄膜, 得到规则分布的特征尺寸直径在 1~2 μm, 深度大约 250 nm 的大腐蚀坑表面形貌, 700 nm 处的雾度超过 30%[31]. Moon 等人[32]采用通过控制 O_2 气压的两步沉积法, 制备了带缓冲层的 AZO 薄膜, 随后采用稀 HCl 溶液刻蚀, 发现随着沉积缓冲层时采用的 O_2 气压增加, 雾度值增加. 得到的样品在 500 nm 处最大雾度值达 88%. Minami 等人[33]对 AZO 薄膜先进行 RTA 处理, 再用稀 HCl 溶液进行刻蚀, 在可见光到近红外段雾度甚至能高达到 70%以上, 如图 3 所示. 朱科[35]采用结合 RTA 的两步化学刻蚀法, 制备了绒面 AZO 薄膜. 此两步刻蚀法大大提高了 AZO 薄膜的刻蚀均匀性与雾度, 得到了均匀分布的横向尺寸在 1.5~2.5 μm, 深度在 300~500 nm, RMS 粗糙度达 226 nm, 400~1100 nm 平均雾度高达 77%的弹坑状形貌的绒面 AZO 薄膜.

此外, Wang 等人[34]采用四步法制备绒面 AZO 薄膜, 薄膜表面同时具有大的类弹坑状和小的类弹坑状两类织构特征, 400~1100 nm 的雾度超过 60%, 提高了微晶硅太阳能电池谱响应而没有恶化开路电压及填充因子.

综上所述, 目前国内外对采用湿化学刻蚀制备绒面 AZO 薄膜的进行了大量研究, 在提高雾度方面取得了进展, 但仍然存在表面织构不均匀、难调控的问题, 通过探索新的沉积工艺、后处理技术与刻蚀方法来制备表面织构特征均匀、高雾度的绒面 AZO 薄

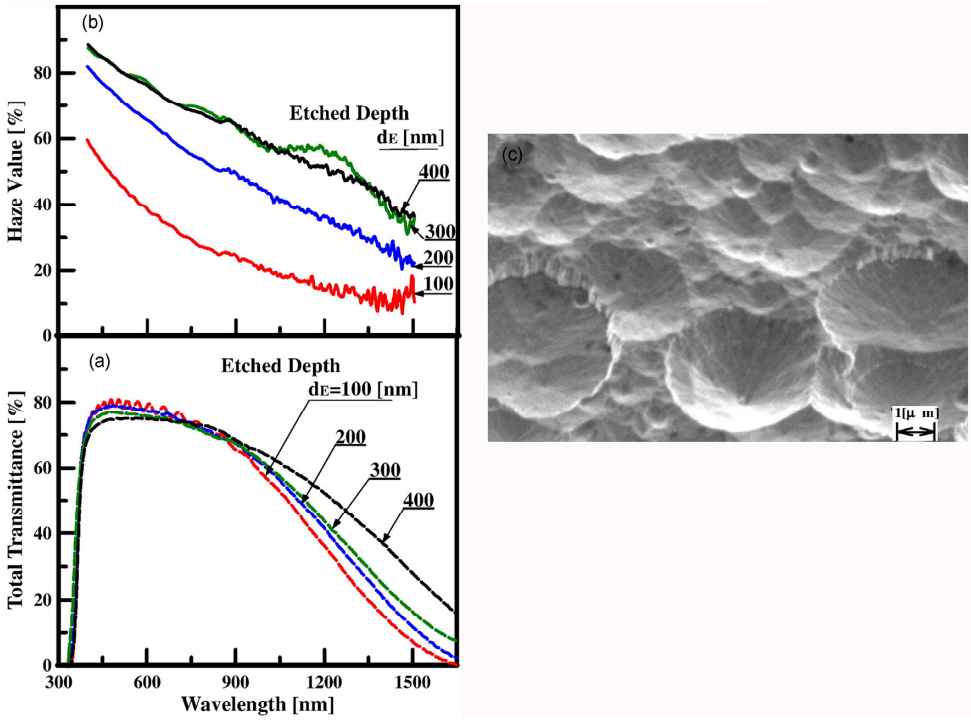

图 3 RTA 处理后腐蚀的 AZO 薄膜的总透过率(a), 雾度(b)和扫描电子显微镜(SEM)图(c)[34]

膜成为今后研究的重要方向.

2.6　ZnO-TCO 湿热稳定性研究

根据国际电工委员会 61646 认证, 光伏组件必须在暴露于 1000 h 温度为 85℃±2℃, 相对湿度为 85%±5%的湿热环境显示不超过 5%的效率退化. 这意味着包括 ZnO 基透明导电薄膜在内的各功能层必须满足上述标准要求.

ZnO 基薄膜的湿热退化程度强烈地依赖于沉积条件. 粗糙衬底的 ZnO 比沉积在平坦衬底的 ZnO 退化的更快, 薄的 AZO 薄膜湿热稳定性相对较差, 低气压下沉积的薄膜较之更高气压下沉积的薄膜退化得更少[36]. 一般而言, 生长致密的薄膜显示出更好的湿热稳定性[37].

许多研究者认为薄膜湿热退化与晶界有关[38,39]. Minami 等人[40]指出薄膜电学特性的下降是由于吸附在晶界处的氧对自由电子散射的缘故. Lee 等人[41]通过研究 AZO 薄膜在湿热环境中性能退化对 CIGS 太阳能电池性能的影响, 指出 CIGS 电池转换效率的降低是因为 AZO 薄膜电极中的 ZnO 在湿热环境中与水分子反应生成 $Zn(OH)_2$, 从而导致其电学特性下降. Kim 等人[42]通过将温度依赖的电学特性与 X 光电子谱关联, 指出 AZO 薄膜湿热退化是由于晶界 OH^-吸附增加的缘故.

为改善薄膜湿热稳定性, Chen 等人[43]在 AZO 表面沉积了一层厚度接近渗透阈值(2.5 nm)的氧化的 Ni 超薄覆盖层, 结果显示 Ni 覆层阻止了氧和水汽渗透到 AZO 薄膜的晶界因而大大提高了复合结构的稳定性. 魏铁峰[44]发现 TiO_2 掺杂可以明显提升低温(200ºC)沉积的 AZO 薄膜湿热稳定性, 且随着 TiO_2 浓度的升高, 薄膜湿热稳定性增强, 其原因在于 Ti 的加入使得薄膜生长比较致密, 可以有效抑制水分子和氧气在薄膜内部的扩散. Minami 等人指出通过 Mo, In, V, Sn 等元素共掺杂能提升 AZO 或 GZO 薄膜的湿热稳定性[45].

尽管目前对 ZnO 基透明导电薄膜的湿热稳定性报道很多, 但是对湿热老化机理仍然不是特别清楚, 有待深入研究. 此外, 在不降低ZnO基薄膜初始光电性能的条件下提高薄膜湿热稳定性能还有待进一步研究.

2.7　柔性衬底上高性能 ZnO-TCO 薄膜制备

与玻璃衬底上沉积的 TCO 薄膜相比较, 在有机柔性衬底上制备的 TCO 薄膜具有可卷曲、重量轻、易于大面积生产、便于运输等特点, 有着非常广泛的应用前景.

目前, 在柔性衬底上沉积 ZnO 透明导电膜的研究工作十分活跃, 主要沉积材料为 AZO 薄膜. 2000 年, Zhang 等人[46]采用射频磁控溅射技术在聚酰亚胺上沉积 AZO 薄膜, 最终得到了电阻率低至 5.1×10^{-4} Ω cm 的薄膜. Kwak 等人[47]采用射频磁控溅射技术在 PET 上沉积 AZO 薄膜, 并将其运用于薄膜型染料敏化太阳能电池, 获得了 2.1%的电池效率. Nagamoto 等人[48]采用直流放电离子镀技术在 PEN 上不超过 100℃的低温沉积出电阻率达 5×10^{-4} Ω cm 的高电导率 GZO 薄膜.

由于柔性衬底上薄膜的沉积需在低温下进行, 使得制备的 ZnO 基薄膜结晶性差, 因而改善结晶性以进一步降低电阻率成为最近研究者关注的方向. Pei 等人[49]采用反应磁控溅射技术, 先在 PET 衬底上沉积一层 Al_2O_3 缓冲层再沉积 AZO 薄膜, 使 AZO 薄膜的方块电阻显著减小, 最终获得电阻率低至 8×10^{-4} Ω cm 的 AZO 薄膜, 如图 4 所示. 基于同样的考虑, SiO_2[50], Al[51]及 ZnO[52]薄膜均被用作缓冲层用于改善柔性衬底上 ZnO 基薄膜的结晶、光电特性.

除去采用缓冲层的方法外, 也有研究者试图通过掺 H 的方法改善柔性衬底上的 ZnO 基薄膜特性[53], 适当的 H 并入将引起电阻率降低, 超过一定的临界值电阻率将增大. 这表明衬底的本质对薄膜生长以及掺 H 效果有一定的影响.

综上所述, 目前的研究集中在柔性衬底上制备 AZO 薄膜上, 对其他 ZnO 基薄膜的制备报道较少, 而且电阻率一般在 10^{-2}~10^{-3} Ω cm, 提高柔性衬底

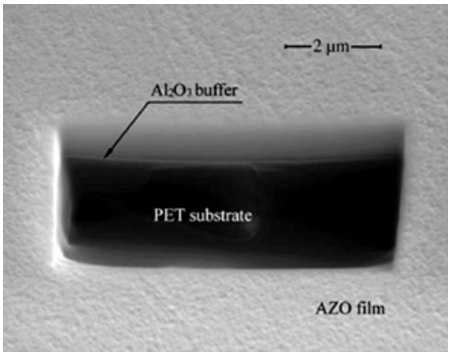

图 4　沉积在镀有 Al_2O_3 缓冲层的 PET 上的 AZO 薄膜截面 SEM 图[49]

ZnO 基透明导电薄膜的导电性仍是一个挑战.

2.8 超薄 ZnO-TCO 薄膜

目前, 对低温制备高质量超薄 AZO 薄膜的研究主要集中在如何提高 AZO 薄膜的结晶性能以提高其电学性能这一领域. 薄膜的结晶性能显著影响薄膜的光电性能, 结晶性能的提高可以从根本上减少薄膜中存在的缺陷对载流子传输的散射. 而提高半导体材料的电学性能主要通过提高其载流子浓度 n_c 的方法实现.

Muqin 等人[54]采用直流磁控溅射、在 200℃衬底条件下两步沉积含有用 O 含量控制的同质籽晶层的超薄(<200 nm)AZO 薄膜, 显著提高了超薄 AZO 薄膜的结晶性能和光电特性. 通过控制不同 O 含量的同质籽晶层的生长, 得到薄膜的电阻率为 4.2×10^{-4} Ω cm, 载流子浓度为 5.2×10^{20} cm^{-3}, 迁移率为 28.8 cm^2 V^{-1} s^{-1}.

3 ZnO 基透明导电膜技术发展趋势及应用

根据 BCC research 的市场调研报告[55], 2013 年, ITO 在整个透明导电膜市场仍占据主导地位, 约占市场的 86%, 而 AZO 和 FTO 体系的透明导电膜 2013 年产量为 2.87 亿平方英尺, 占整个市场的 9.6%. 近两年, 随着 Ag 纳米线透明导电薄膜、金属栅格、石墨烯等新型透明导电膜在触摸屏及柔性电子器件上的优势凸显, 传统无机氧化物的透明导电薄膜未来在市场上的主导地位将受到挑战. 但 ZnO 薄膜由于具有诸多优点, 仍被视为目前替代 ITO 薄膜的最佳候选材料. 目前, ZnO 基透明导电薄膜的主要应用领域如下.

3.1 薄膜太阳能电池领域(FPD)

在薄膜太阳能电池领域, ITO, FTO 及 ZnO 薄膜因其各自独特的优势, 应用于不同电池类型. ZnO 基薄膜以制备温度低、对氢等离子体稳定及易图形和织构化的优势, 在 Si 基和 CIGS 薄膜电池中有着不可替代的作用. ZnO 基薄膜被用作薄膜太阳能电池中的透明电极材料和宽禁带窗口材料[56]. 在 Si 薄膜太阳电池上的应用主要是前电极、背反射电极和叠层电池中顶电池和底电池的中间层: 1) 利用 TCO/Si 界面折射率的等级匹配, 适当尺寸表面粗糙的 ZnO-TCO 前电极可以作为有效的抗反射层和光散射窗口层; 2) 在 Si 和金属层(如 Al, Ag)间用 ZnO-TCO 作为背反射电极, 可提高光学特性和扩散势垒层; 3) 应用于 a-Si:H/μc-Si:H 叠层电池, 作为中间反射层插在顶电池和底电池之间, 可以进一步提高非晶硅顶电池的电流[57]. CIGS 太阳能电池中广泛采用 AZO/i-ZnO 作为前电极[58]. 同时, Sn-Zn-O 被作为前电极用于 CdTe 太阳能电池中[59]. Repmann 等人[60]报道, 应用 AZO 薄膜, a-si:H/μc-si:H 叠层太阳电池和 a-si:H/μc-si:H 叠层太阳电池组件(64 cm^2)分别获得 11.2%和 10.1%的稳定效率. 李伟等采用磁控溅射, 优化工艺制备了电池窗口层 ZnO 薄膜用于 CIGS 太阳能电池, 得到转换效率达到 12.11%(V_{oc}=582 mV, FF=0.637, J_{sc}=32.53 mA/cm^2)[61].

3.2 平板显示

平板显示包括了液晶显示、等离子体显示、有机发光二级管、触摸屏等新兴的显示技术. 在所有典型的平板显示器件中, 透明导电薄膜层是其重要的组成部分, 作为电极用于导电并影响着平板显示的信号反馈时间、功耗等指标. 针对不同器件的应用, 对透明导电薄膜层的性能要求也不尽一致, Minami 和 Miyata[62]将不同器件对透明导电薄膜的要求总结于表 1 中. 对所有应用于平板显示领域的透明导电薄膜来说, 从器件所选基片性能的稳定性, 特别是柔性衬底以及沉积薄膜的能耗考虑, 其沉积温度应不高于 200°C; 从器件对光学透过率要求及视觉效果的考虑, 薄膜厚度小于 200 nm 比较合适; 从器件电学性能或者是显示器的考查指标考虑, 必须满足薄膜电阻率小于 5×10^{-4} Ω cm.

由于智能设备的飞速发展, 平板显示对透明导电薄膜的需求量越来越大. 目前, ITO 仍是用于平板显示领域的唯一无机氧化物导电材料. AZO 材料作为取代 ITO 的明星材料在平板显示领域中的应用仍然存在一定的问题, 而平板显示的市场对透明导电薄膜的巨大需求与 In 元素的奇货可居已经形成了尖锐的矛盾, 这个矛盾使得研究高质量超薄 AZO 薄膜具有重大深远的意义.

3.3 柔性电子器件

近年来, 基于 ZnO/metal/ZnO 三明治结构的电极具有较好的光电特性, 受到关注. 使用该结构的复合薄膜总厚度只需要 100 nm 左右, 便能获得与几百纳米厚度的 ITO 薄膜相比拟的光电性能. 同时, 由于金属具有延展性, 使得该复合薄膜具有较好的弯折性

表 1　不同器件用透明导电电极的性能需求[62]

应用领域	基片	制备温度 (°C)	薄膜厚度 (nm)	电阻率(Ω cm) (方块电阻(Ω/□))
液晶显示器	玻璃	~200/<200	35~140/120~160	$4\sim5/1.6\times10^{-4}\sim3.6\times10^{-4}$ (30~120/16~30)
平板显示器	玻璃	~200	150~200	$2.0\times10^{-4}\sim3.0\times10^{-4}$(<20)
有机发光二极管	玻璃/塑料	<200	100~150	$2.0\times10^{-4}\sim4.0\times10^{-4}$(<40)
触摸屏	塑料	150~180	10~30	(250~500)

能. 此外, 该结构的复合电极制备温度低, 可在柔性衬底上制备, 使其具有广泛的应用. Mohamed[63]报道 ZnO 57 nm/Ag 9 nm/ZnO 40 nm 的结构在玻璃衬底上可获得 95%的透过率, 方块电阻达到 7 Ω. Guillen 和 Herrero[64]在 PET 衬底上制备 AZO 40 nm/Ag 10 nm/AZO 40 nm 的复合电极, 透过率为 85%, 方阻为 6 Ω. 基于 ZnO/metal/ZnO 三明治结构的电极主要用于有机发光二极管、有机电池、柔性随机存储器、电容、气体传感器及染料敏化太阳能电池中.

3.4　超材料

AZO 薄膜还能替代 Au 和 Ag 等作为超材料应用在通讯信息方面. Naik 等人通过 Al:ZnO/ZnO 叠层结构证实了 AZO 薄膜在近红外波段的负折射率现象, 从而证明了 ZnO 基超材料具备应用于超材料设备的潜力[65]. 相比于目前普遍使用的常规金属超材料, ZnO 基半导体等离子体超材料具备可见光波段的低本征损耗, 极高的固溶度, 良好的可调性, 以及与标准纳米制备工艺的兼容性等优点[66]. 重掺杂的 AZO 薄膜的近红外损耗仅为 Ag 超材料的 1/5, 同时具备在通讯波段极好的类金属光学响应[67].

3.5　其他应用

AZO 薄膜由于具有可见光波段的高透射性和对红外光波段的高反射性, 可被使用在建筑、汽车等民用方面, 如 Low-E 节能玻璃及烤箱冰柜用隔热镀膜玻璃. 同时, 由于其具有较好的导电性, 还可以应用在计算机房、雷达屏蔽保护区、隐形机和防电磁干扰屏蔽窗上起到电磁屏蔽作用[68,69].

总之, ZnO 基透明导电膜作为替代 ITO 薄膜的最佳候选材料, 具有广阔的应用空间. 在 ZnO 的诸多制备方法中, 磁控溅射法是目前研究最多、最成熟的制备方法. 我国现在真空镀膜生产线超过 100 条. 预计未来几年真空镀膜生产线市场将以每年 10%~15%的速度增长. 同时, 卷对卷磁控溅射制备技术的发展将更有利于 ZnO 薄膜的大面积生产和应用, ZnO 基透明导电膜具有良好的产业化前景. 国内多家研究机构已经开展了多年的 ZnO 基透明导电膜相关研究, 获得了优异的光电性能. 但与国外研究现状相比, 高质量靶材和镀膜设备制备技术还有待于进一步开发. 针对不同特定应用领域的薄膜光电性能调控还有待于进一步深入和系统化.

参考文献

1　Ozgur U, Alivov Y I, Liu C. A comprehaensive review of ZnO materials and devices. J Appl Phys, 2005, 98: 041301

2　秦国强. SnO_2 和 ZnO 类透明导电氧化物薄膜的第一性原理研究. 博士学位论文. 秦皇岛: 燕山大学, 2009

3　Ma H L, Zhang D H, Chen Y P. Large-scale flourine-doped textured transparent conducting SnO_2 films deposited by APCVD. Proc SPIE, 1996, 2897: 104–112

4　Ellmer K. Past acievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. Nat photonics, 2012, 6: 809–817

5　Agura H, Suzuki A, Matsushita T. Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition. Thin Solid Films, 2003, 445: 263–267

6　Duenow J N, Gessert T A, Wood D M. Effects of hydrogen content in sputtering ambient on ZnO:Al electrical properties. J Non-Cryst Solids, 2008, 354: 2787–2790

7　Kim K K, Niki S, Oh J Y. High electron concentration and mobility in Al-dopedZnO epilayer achieved via dopant activation using

rapid-thermal annealing. J Appl Phys, 2005, 97: 066103
8 Lee B T, Kim T H, Jeong S H. Growth and characterization of single crystalline Ga-doped ZnO films using RF magnetron sputtering. J Phys D-Appl Phys, 2006, 39: 957
9 Ruske F, Roczen M, Lee K. Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment. J Appl Phys, 2010, 107: 013708
10 Warzecha M, Owen J, Wimmer M. High mobility annealing of transparent conductive oxides. IOP Conf Ser-Mater Sci Eng, 2012, 34: 012004
11 Ke Z, Ye Y, Tiefeng W. Effects of post-rapid thermal annealing on structural, electrical and optical properties of hydrogenated aluminum doped zinc oxide thin films. J Mater Sci-Mater Electron, 2013, 24: 3844–3849
12 Mendelsberg R, Lim S, Zhu Y K. Achieving high mobility ZnO: Al at very high growth rates by dc filtered cathodic arc deposition. J Phys D-Appl Phys, 2011, 44: 232003
13 Bhosle V, Tiwari A, Narayan J. Electrical properties of transparent and conducting Ga doped ZnO. J Appl Phys, 2006, 100: 033713
14 Fang G J, Li D J, Yao B L. Effect of vacuum annealing on the properties of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering. Phys Status Solidi A, 2002, 193: 139–152
15 Oh B Y, Jeong M C, Myoung J M. Stabilization in electrical characteristics of hydrogen-annealed ZnO: Al films. Appl Surf Sci, 2007, 253: 7157–7161
16 Look D C, Hemsky J W. Residual native shallow donor in ZnO. Phys Rev Lett, 1999, 82: 2552–2555
17 Halliburton L E, Giles N C, Garces N Y. Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor. Appl Phys Lett, 2005, 87: 172108
18 Kim Y H, Lee K S, Lee T S. Effects of substrate temperature and Zn addition on the properties of Al-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering. Appl Surf Sci, 2009, 255: 7251–7256
19 Ghosh T, Basak D. Enhanced mobility in visible-to-near infrared transparent Al-doped ZnO films. Sol Energy, 2013, 96: 152–158
20 王木钦. 高质量超薄 AZO 透明导电薄膜结构与光电特性调控研究. 硕士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2014
21 Kim H, Horwitz J S, Kim W H. Doped ZnO thin films as anode materials for organic light-emitting diodes. Thin Solid Films, 2002, 420–421: 539–543
22 Jiang X, Wong F L, Fung M K. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. Appl Phys Lett, 2003, 83: 1875–1877
23 Lina Y J, Tsai C L. Changes in surface band bending, surface work function, and sheet resistance of undoped ZnO films due to $(NH_4)_2S_x$ treatment. J Appl Phys, 2006, 100: 113721–113724
24 Klein A, Körber C, Wachau A. Surface potentials of magnetron sputtered transparent conducting oxides. Thin Solid Films, 2009, 518: 1197–1203
25 卢进军, 刘卫国. 光学薄膜技术. 北京: 高等教育出版社, 2004: 1–193
26 Xue S, Zu X, Zheng W. Effects of Al doping concentration on optical parameters of ZnO:Al thin films by sol-gel technique. Phys B-Condensed Matter, 2006, 381: 209–213
27 Caglar Y, Ilican S, Caglar M. Effects of In, Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films. Spectrochim Acta A, 2007, 67: 1113–1119
28 Liu Y, Hsieh J, Tung S. Extraction of optical constants of zinc oxide thin films by ellipsometry with various models. Thin Solid Films, 2006, 510: 32–38
29 Wei T F, Lan P J, Yang Y, et al. Tailoring the refractive index of aluminum doped zinc oxide thin films by co-doping with titanium. Appl Surf Sci, 2012, 263: 210–214
30 Lu W L, Huang K C, Yeh C H. Investigation of textured Al-doped ZnO thin films using chemical wet-etching methods. Mater Chem Phys, 2011, 127: 358–363
31 Zhu H, Hüpkes J, Bunte E. Novel etching method on high rate ZnO:Al thin films reactively sputtered from dual tube metallic targets for silicon-based solar cells. Sol Energy Mater Sol Cells, 2011, 95: 964–968
32 Moon T, Yoon W, Ji K S. Microstructure and light-scattering properties of ZnO:Al films prepared using a two-step process through the control of oxygen pressure. Appl Phys Express, 2010, 3: 095801
33 Minami T, Hirano T, Miyata T. Influence of rapid thermal annealing on surface texture-etched Al-doped ZnO films prepared by various magnetron sputtering methods. Thin Solid Films, 2012, 520: 3803–3807
34 Wang Y, Zhang X, Bai L. Effective light trapping in thin film silicon solar cells from textured Al doped ZnO substrates with broad surface feature distributions. Appl Phys Lett, 2012, 100: 263508
35 朱科. 高质量 ZnO 基透明导电薄膜的制备及其特性研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2014

36 Klenk R, Linke M, Angermann H, et al. Die stabilität von ZnO bei beschleunigter alterung. In: Proceedings of the Workshop TCO Für Dünnschichtsolarzellen Und Andere Anwendungen III, Freyburg, 2005. 79
37 Klenk R. Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells. Berlin & Heidelberg: Springer, 2008. 415
38 Greiner D, Papathanasiou N, Pflug A. Influence of damp heat on the optical and electrical properties of Al-doped zinc oxide. Thin Solid Films, 2009, 517: 2291–2294
39 Tohsophon T, Hüpkes J, Calnan S. Damp heat stability and annealing behavior of aluminum doped zinc oxide films prepared by magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2006, 511: 673–677
40 Minami T, Kuboi T, Miyata T. Stability in a high humidity environment of TCO thin films deposited at low temperatures. Phys Status Solidi A, 2008, 205: 255–260
41 Lee D W, Kwon O Y, Song J K. Effects of ZnO: Al films on CIGS PV modules degraded under accelerated damp heat. Sol Energy Mater Sol Cells, 2012, 105: 15–20
42 Kim J I, Lee W, Hwang T. Quantitative analyses of damp-heat-induced degradation in transparent conducting oxides. Sol Energy Mater Sol Cells, 2014, 122: 282–286
43 Chen T, Ghosh D, Krautz D. Highly stable Al-doped ZnO transparent conductors using an oxidized ultrathin metal capping layer at its percolation thickness. Appl Phys Lett, 2011, 99: 093302
44 魏铁峰. 铝掺杂氧化锌透明导电材料的制备及其特性研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2013
45 Chang J, Hon M H. The effect of deposition temperature on the properties of Al-doped zinc oxide thin films. Thin Solid Films, 2001, 386: 79–86
46 Zhang D, Yang T, Ma J. Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on polymer substrates by rf magnetron sputtering. Appl Surf Sci, 2000, 158: 43–48
47 Kwak D J, Kim J H, Park B W. Growth of ZnO:Al transparent conducting layer on polymer substrate for flexible film typed dye-sensitized solar cell. Curr Appl Phys, 2010, 10: S282–S285
48 Nagamoto K, Kato K, Naganawa S. Structural, electrical and bending properties of transparent conductive Ga-doped ZnO films on polymer substrates. Thin Solid Films, 2011, 520: 1411–1415
49 Pei Z, Zhang X, Zhang G. Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2006, 497: 20–23
50 Fortunato E, Goncalves A, Marques A. New developments in gallium doped zinc oxide deposited on polymeric substrates by RF magnetron sputtering. Surf Coat Technol, 2004, 180: 20–25
51 Yang W J, Tsao C C, Hsu C Y. Fabrication and characterization of transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates. J Amer Ceram Soc, 2012, 95: 2140–2147
52 Pei Z, Zhang X, Zhang G. Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2006, 497: 20–23
53 Lee J-H. Effects of hydrogen incorporation and heat treatment on the properties of ZnO: Al films deposited on polymer substrate for flexible solar cell applications. Curr Appl Phys, 2010, 10: S515–S519
54 Wei M Q, Ye Y, Lan P J. Ultra-thin (002)-oriented Al-doped zinc oxide transparent electrode grown on oxygen-controlled homo-seed layer. Phys Status Solidi-R, 2014, 8: 172–175
55 Transparent conductive coatings: Technologies and global markets. BCC research. 2014
56 Wang Y, Zhang X, Bai L. Effective light trapping in thin film silicon solar cells from textured Al doped ZnO substrates with broad surface feature distributions. Appl Phys Lett, 2012, 100: 263504–263508
57 陈新亮, 薛俊明, 赵颖. ZnO-TCO 薄膜及其在太阳电池中的应用. 材料导报, 2006, 20: 22–25
58 Rousset J, Lincot D. Low temperature electrodeposition of zinc oxide layers as transparent conducting oxide window layers for CIGS solar cells. In: Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Philadelphia, 2009
59 Crossay A, Buecheler S, Kranz L. Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells. Sol Energy Mater Sol Cells, 2012, 101: 283–288
60 Reprnan T, Sehrbroek B, Zahren C. Thin film solarmodulesbased on amorphous and microcrystalline silicon. In: Proceedings of the 3rdWorld Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka, 2003
61 李伟, 何青, 敖建平. ZnO 薄膜对 CIGS 太阳电池性能的影响. 太阳能学报, 2004, 25: 419–425
62 Minami T, Miyata T. Present status and future prospects for development of non- or reduced-indium transparent conducting oxide thin films. Thin Solid Films, 2008, 517: 1474–1477
63 Mohamed S H. Effects of Ag layer and ZnO top layer thicknesses on the physical properties of ZnO/Ag/ZnO multilayer system. J Phys

Chem Solids, 2008, 69: 2378–2384
64 Guillen C, Herrero J. Transparent electrodes based on metal and metal oxide stacked layers grown at room temperature on polymer substrate. Phys Status Solidi A, 2010, 207: 1563
65 Guillen C, Herrero J. TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics. Thin Solid Film, 2011, 520: 1–17
66 Naik G V, Liu J, Kildishev A V. Demonstration of Al:ZnO as a plasmonic component for near-infrared metamaterials. Proc Natl Acad Sci USA, 2012, 109: 8834–8838
67 Naik G V, Kim J, Boltasseva A. Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range. Opt Mater Express, 2011, 1: 1090–1099
68 Exarhos G J, Zhou X D. Discovery-based design of transparent conducting oxide films. Thin Solid Films, 2007, 515: 7025–7052
69 Kim H, Osofsky M, Prokes S M. Optimization of Al-doped ZnO films for low loss plasmonic materials at telecommunication wavelengths. Appl Phys Lett, 2013, 102: 171103

The research highlights and development tendencies of ZnO based transparent conductive films

LI Jia[1], YANG Ye[1], ZHU Ke[1], WEI TieFeng[1], WANG MuQin[1], ZHU ChaoTing[1], SONG WeiJie[1,2]

[1] *Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;*
[2] *Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovolatic Science and Engineering, Changzhou 213164, China*

In this paper, we report the lastest research highlights of ZnO based transparent conductive film, emphasizing especailly on the lastest research achievements about the improvement of mobility and carrier concentration, the control of work function, durability, optical and electrical properties, and the preparation of flexible and high-quality ultra-thin films. At the same time, the paper analysizes the application and development tendencies of transparent conductive films. The paper will afford some reference value in the field such as thin film solar cell and flat panel displays on theoretical and experimental level.

transparent conductive film, ZnO, carrier concentration, mobility, work function, haze, durability, flexible, ultra-thin film

doi: 10.1360/N092014-00437